ÜBER

SEBACINSÄURE

UND

BIBROMSEBACINSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE,

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

THEODOR STEINKAUER

AUS ST. LOUIS, NORD-AMERIKA.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTSBUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1886.

MEINEM LIEBEN VATER

UND DEM ANDENKEN

MEINER THEUEREN MUTTER

GEWIDMET.

Die Sebacinsäure oder Sebacylsäure, auch schlechtweg Fettsäure genannt, wurde zuerst von Thénard im Jahre 1802 unter den Produkten der trockenen Destillation von Fetten beobachtet. Sie ist seitdem von einer Reihe von Chemikern eingehend untersucht worden und als eine zweibasische Säure aus der Oxalsäure- oder Bernsteinsäure-Reihe erkannt worden, deren Zusammensetzung der Formel

$$C_{10}H_{18}O_4$$

entspricht.

Eingehend wurde sie zuerst untersucht von Redtenbacher.[1])

Derselbe erhielt sie durch trockne Destillation von ölsäurehaltigen Fetten und wies nach, dass nur ölsäurehaltige Fette Sebacinsäure liefern, sodass ihr Auftreten in den Destillationsprodukten eines Fettes einen Beweis für den Gehalt des letzteren an Oelsäure bildet. —

Arppe[2]) erhielt die Sebacinsäure durch Oxydation von Wallrath mit Salpetersäure und Bouis[3]) durch Destillation von Ricinusölsäureamid mit Aetzkali. Es destillirte hierbei Caprylalkohol über und im Rückstand blieb sebacinsaures Kali.

---

[1]) Annal. 35, 188.
[2]) Z. f. Chemie, 1865, 296.
[3]) Annal. 80, 303.

Die Frage, in welcher Art und Weise schmelzendes Aetzkali auf Ricinusöl einwirke, veranlasste eine Reihe von Untersuchungen in diesem Sinne von Bouis[1]), Städeler[2]), Moschnin[3]) und Anderen. —

Nach anfänglich sich widersprechenden Angaben, wonach bald Caprylalkohol, bald Oenanthaldehyd als Destillationsprodukt erhalten wurde, wies Bouis[4]) nach, dass Caprylalkohol nur auftrete, wenn ricinusölsaures Alkali mit überschüssigem Alkali rasch erhitzt werde und dass dann sebacinsaures Kali im Rückstand bliebe. Werde dagegen langsam erhitzt oder ohne Zusatz von freiem Alkali, so träte Oenanthaldehyd auf und es entstände keine Sebacinsäure.

Dass bei langsamem Erhitzen auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Aetzkali keine Sebacinsäure entsteht, habe ich durch eine Reihe von Versuchen, die weiter unten näher beschrieben sind, bestätigt gefunden.

Ausser einer grossen Anzahl von Salzen sind auch verschiedene Derivate der Sebacinsäure dargestellt und untersucht worden: So von Rowney[6]) das Sebamid und die Sebaminsäure; und von Carlet[7]) sind durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht 2 Chlorsubstitutionsprodukte erhalten worden, eine Mono- und eine Dichlorsebacinsäure.

Beide sollen teigige Produkte sein und sind nicht eingehender untersucht worden.

Die Sebacinsäure ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, ebenso in heissem Wasser. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet sie sich

[1]) Annal. 97, 34 u. J f. prakt. Ch. 67, 239.
[2]) Jahresber. 1857, 359.
[3]) Annal. 87, 111.
[4]) J. f. prakt. Ch. 67, 239.
[5]) Annal. 83, 143 und Annal. 95, 160.
[6]) Annal. 82, 123.
[7]) Jahresber. 1853, 430.

in schönen glänzenden Blättchen aus, die ausserordentlich dünn und leicht sind, so dass eine concentrirte Lösung beim Erkalten völlig gesteht zu einem glänzenden durchsichtigen Krystallbrei. Wenn man eine heisse alkalische Lösung der Sebacinsäure ansäuert und erkalten lässt, so scheidet sich die Säure fast stets in feinen, glänzenden Nädelchen aus. Den Schmelzpunkt, der auf 127° C. angegeben wird, fand ich bei 130° C. (uncorr.) liegend.

Die Sebacinsäure ist äusserst widerstandsfähig gegen starke Säuren. Durch rauchende Salpetersäure wird sie selbst nach 2—3tägigem Kochen nicht im geringsten verändert. Durch 8—14 Tage fortgesetztes Kochen soll sie Bernsteinsäure und Adipinsäure[1]) liefern. Ich fand, dass sie beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure (zu gleichen Theilen gemischt), bis alle Salpetersäure verschwunden war und Bräunung eintrat, nicht angegriffen wurde.

Die Formel der Sebacinsäure, über deren Structur übrigens Nichts bekannt ist, lässt eine grosse Anzahl von **Isomeren** voraussehen, von welchen indess nur eine bekannt ist. Es ist dies die sog. **Ipomsäure,** welche Mayer[2]) durch Oxydation von Convolvulinolsäure (aus Jalappenharz) mittels Salpetersäure darstellte und für nicht identisch mit der Sebacinsäure hielt. Im Gegensatz zu Mayer sprechen sich Neison und Bayne[3]) entschieden für die Identität beider Säuren aus auf Grund neuerlicher Untersuchungen.

Bei der Besprechung des Bromderivats der Sebacinsäure werde ich Gelegenheit nehmen, nochmals auf diesen Punkt zurückzukommen und ich beschränke mich daher hier nur auf folgende vergleichende Angaben. Die Ipomsäure schmilzt bei 104°, also um 25—26° nie-

[1]) Arppe, Z. f. Chemie 1865, 295.
[2]) Annal. 83, 142 und Annal. 95, 160.
[3]) Jahresber. 1874, 625.

derer, als die Sebacinsäure; ferner wird sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser stets in Flocken erhalten, die aus mikrokrystallinischen Nädelchen bestehen. Aus Alkohol erhielt ich sie in weissen undurchsichtigen Warzen, während Sebacinsäure aus Alkohol in zwar undeutlichen, aber doch durchsichtigen glänzenden Krystallaggregaten ausfällt.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus unternahm ich es, die Einwirkung von Brom auf Sebacinsäure zu untersuchen und zwar versuchte ich, direkt zu einem zweifach substituirten Brom-Produkt zu gelangen. Ich hatte dabei im Auge, eine etwa erhaltene Bibromsebacinsäure in ihrer Reactionsfähigkeit zu studiren gegen feuchtes Silberoxyd, Aetznatron und Ammoniak unter Anlehnung an die analogen Untersuchungen über die Bibrombernsteinsäure von Kekulé, Brandrowsky, Claus und Helpenstein.

Sebacinsäure.

Ehe ich zur Darstellung der Sebacinsäure nach einer der von Städeler, Bouis oder Witt [1]) angegebenen Methoden schritt, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, Sebacinsäure zu gewinnen durch Schmelzen von Ricinusölseife mit wechselnden Mengen von Aetznatron und Wasser und bei verschiedenen Temperaturen. Die Seife stellte ich dar durch Verseifen von Ricinusoel mit einem geringen Ueberschuss von Aetznatronlauge bei 40° C. Der erhaltene feste Kuchen wurde getrocknet.

I. Versuch.

10 grm. Seife,
5 „ Aetznatron,
10 „ Wasser

wurden in einer kleinen Schaale aus Nickelblech $3^1/_2$ Stunden im Oelbad auf 300° C. erhitzt, wobei die Masse zum Theil verkohlte und sich ein eigenthümlich süsslich riechendes Gas entwickelte. Die Schmelze wurde in Wasser gegossen und die braune Lösung nach dem Filtriren mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich nur eine ganz geringe Menge eines flockigen Niederschlages aus.

II. Versuch.

10 grm. Seife,
10 „ Aetznatron,
15 „ Wasser

[1]) Berl. Ber. 7,220.

wurden 3 Stunden wie oben auf 270° C. erhitzt. Die Masse bräunte sich, verkohlte aber nicht. Mit Wasser wurde eine braune Lösung erhalten, aus der Salzsäure eine ganz geringe Menge einer flockigen Substanz ausschied neben einer ziemlichen Menge eines braunen schmierigen Oeles. Beim Auskochen mit Wasser ging nur eine kleine Menge einer flockigen Substanz in Lösung, und schied sich beim Erkalten wieder aus.

Ganz ähnliche Resultate ergaben die Versuche mit:

10 grm.	Seife,	bei 230° C.
15 „	Aetznatron,	
15 „	Wasser.	
10 grm.	Seife,	bei 235° C.
15 „	Aetznatron,	
10 „	Wasser.	
10 grm.	Seife,	bei 230° C.
20 „	Aetznatron,	
20 „	Wasser.	
10 grm.	Seife,	bei 230° C.
15 „	Aetznatron.	

Dieselbe Seife ergab beim Erhitzen mit Aetznatron über freiem Feuer einen Rückstand, aus dessen Lösung in Wasser Salzsäure eine beträchtliche Menge einer gelben Masse ausschied neben einem braunen Oel. Durch heisses Wasser wird dem Niederschlag Sebacinsäure entzogen, die beim Erkalten in den erwähnten charakteristischen Blättchen ausfällt.

Nach diesen Versuchen bestätigt sich also die Behauptung Bouis'[1]), dass bei langsamem Erhitzen der

[1]) J. f. prakt. Chem. 67,239.

Ricinusölseife mit Aetznatron und bei niederer Temperatur Sebacinsäure sich nicht bildet.

Um sich Sebacinsäure in grösserer Menge zu verschaffen, verfährt man am besten nach Staedeler[1]), der die Seife mit Aetznatron in einer dünnwandigen Kupferretorte erhitzt. Hat man keine Retorte zur Verfügung, so erhitzt man am zweckmässigsten in einer eisernen Schale und zwar machte ich die Erfahrung, dass es von wesentlich günstigem Einfluss auf die Ausbeute ist, wenn man Aetznatron und Seife möglichst gut mengt. Eine höchst innige Mischung erhält man leicht, wenn man 1 Theil Ricinusöl mit $^1/_3$ seines Gewichtes an Aetznatron in nicht zu concentrirter Lösung in einer Porzellanschale unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbad erwärmt und unter fortgesetztem Umrühren zur Trockne verdampft.

Die trockne Masse wird dann in Portionen von ca. 100 grm. in einer eisernen Schale möglichst rasch unter Umrühren erhitzt. Zuerst entweicht der Caprylalkohol, dann wird die Masse braun und schmierig und es treten brenzlich riechende Dämpfe auf, worauf man das Erhitzen unterbrechen und die Schmelze in Wasser schütten muss. Die wässerige Lösung wird dann mit Salzsäure nahezu neutralisirt, um das neben Sebacinsäure sich bildende braune Oel abzuscheiden, welches sich, namentlich bei gelindem Erwärmen der Flüssigkeit, an der Oberfläche sammelt. Die fast klar darunter stehende Flüssigkeit kann man dann mit einem Heber abziehen. Durch Hinzufügen von überschüssiger Salzsäure gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Sebacinsäure, welche man durch Abfiltriren und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhält.

Das zuerst abgeschiedene braune Oel enthält beträchtliche Mengen von Sebacinsäure gelöst, aus welchem

[1]) Jahresber. 1857, 359.

Grunde es sich empfiehlt, dasselbe mehrmals mit Wasser auszukochen. —

Die Ausbeute an reiner Sebacinsäure ist eine recht schlechte und kaum $^1/_3$ der theoretischen, welche 65% des angewandten Ricinusöls beträgt.

Bei einer Schmelze, welche ich im Anfang meiner Untersuchungen machte, indem ich die Seife nicht nach obiger Angabe innig mit Aetsnatron mischte, sondern letzteres in groben Stücken zusetzte, erhielt ich keine Sebacinsäure, sondern eine Säure, die äusserlich wesentlich von ihr verschieden war. Dieselbe fiel auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser stets als flockige Ausscheidung nieder und wurde aus alkoholischer Lösung in weissen undurchsichtigen flachen Warzen von strahliger Beschaffenheit erhalten. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 128° (uncorr.) gefunden, also nur um 3° niederer als der der Sebacinsäure. Da die weitere Verfolgung dieser Erscheinung mich zu weit von meiner eigentlichen Aufgabe entfernt hätte, konnte ich nicht entscheiden, ob der vorliegende Körper eine neue Säure oder nur ein Gemenge von Sebacinsäure mit einer andern Säure war. —

Die auf oben erwähnte Weise erhaltene Säure hat in ihrem Ansehen Aehnlichkeit mit der von Mayer[1]) aus Jalapenharz erhaltenen Ipomsäure und wäre es desshalb nicht ohne Interesse, ihre Bildungsweise und Eigenschaften einem näheren Studium zu unterziehen.

Da, wie schon erwähnt, die Salze der Sebacinsäure nichts charakteristisches bieten, so versuchte ich einige Doppelsalze darzustellen. Ich verfuhr hierbei auf folgende Weise: Von einer Lösung von Sebacinsäure in 50% Alkohol sättigte ich eine bestimmte Anzahl von

[1]) Annal. 83. 142 und Annal. 95, 160.

Cubiccentimetern mit einer Base und ein gleiches Volumen mit einer anderen Base, vereinigte die beiden Lösungen und stellte sie über conc. Schwefelsäure zum Krystallisiren. Ich versuchte auf diese Weise ein Kali-Natron-, ein Kali-Magnesia, Natron-Magnesia-Doppelsalz zu erhalten, allein erst bei völligem Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich in allen drei Fällen undeutliche, blumenkohlartige Massen aus, die nichts charakteristisches boten. —

Einwirkung von Brom auf Sebacinsäure.

Wie die Sebacinsäure ausserordentlich widerstandsfähig gegen die Einwirkung der verschiedensten Reagentien ist, so wirkt auch Brom in offenen Gefässen nicht im geringsten auf dieselbe ein. Die Sebacinsäure wurde desshalb mit Brom in Röhren eingeschmolzen und erhitzt, und zwar verfuhr ich hierbei zunächst genau nach den Angaben Kekulé's[1]) über die Darstellung der Bibrombernsteinsäure aus Bernsteinsäure.

Kekulé erhielt die Bibrombernsteinsäure durch Erhitzen von 1 Mol. Bernsteinsäure mit 2 Mol. Brom und einer dem Volum des angewandten Broms gleichen Menge Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 140 bis 180° C.

Im Anschluss hieran, nur mit Einhaltung anderer Temperaturen, wurden folgende Versuche gemacht. —

I. Versuch.

3 grm. Sebacinsäure,
1,6 cc. Brom,
1,6 cc. Wasser

wurden im zugeschmolzenen Rohr 3—4 Stunden lang im Dampfbad erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre nach dem Erkalten konnte eine kleine Menge Bromwasserstoff constatirt werden.

Der Inhalt bestand neben viel unverändertem Brom aus harten farblosen Krystallkörnern. Aus heissem

[1]) Annal. 117, 123.

Wasser umkrystallisirt, gaben dieselben die charakteristischen Blättchen der Sebacinsäure vom Schmelzpunkte 130° C. —

2. Versuch.

3 grm. Sebacinsäure,
1,6 cc. Brom,
1,6 cc. Wasser

wurden einen Tag lang wie vorstehend erhitzt. Das Resultat war das gleiche. —

3. Versuch.

3 grm. Sebacinsäure,
1,6 cc. Brom,
1,6 cc. Wasser

einen Tag lang auf 120° C. erhitzt. Resultat wie oben.

4. Versuch.

3 grm. Sebacinsäure,
1,6 cc. Brom,
1,6 cc. Wasser

mehrere Stunden auf 170° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war ein ziemlich starker Druck vorhanden; das entweichende Gas enthielt neben Bromwasserstoff ziemlich viel Kohlensäure. Der Röhreninhalt bestand aus einer geringen Menge eines Oeles und einer Krystallmasse neben viel unverändertem Brom. Die Krystalle erwiesen sich als unveränderte Sebacinsäure.

Dieser Versuch, mit verschiedenen Mengen Wasser wiederholt, wobei das Erhitzen mehrere Tage fortgesetzt

wurde, ergab stets nur wenig eines Oeles und die meiste Sebacinsäure unverändert.

Als die Temperatur auf 180—190° C. gesteigert wurde, trat theilweise Verkohlung der Reactionsmasse ein, doch konnte durch Ausziehen mit heissem Wasser noch unveränderte Sebacinsäure aus derselben erhalten werden: Ein Beweis, dass bei einer Temperatur, bei der schon zum Theil der Röhreninhalt verkohlte, der grösste Theil der Sebacinsäure eine Verbindung mit Brom **nicht** eingegangen war.

5. Versuch.

3 grm. Sebacinsäure,
1,6 cc. Brom

mehrere Stunden auf 160—170° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich sehr starker Druck und es entwich viel Bromwasserstoff, dem nur sehr wenig Kohlensäure beigemengt war. Im Rohr war ein braun-rothes Oel enthalten, nur wenig unverändertes Brom und keine Krystalle. Da das Oel zu zäh und dickflüssig war, um es durch Ausgiessen aus der Röhre entfernen zu können, wurde es zunächst in letzterer selbst auf dem Wasserbad längere Zeit erwärmt, bis kein Bromwasserstoff mehr entwich und dann mit Alkohol aufgenommen.

Nach dem Eindunsten der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbad resultirte ein braun-rothes Oel, welches in Natronlauge unlöslich war und auch bei — 10° C. nicht erstarrte. Es wurde nun eine grössere Menge desselben dargestellt und der Destillation unterworfen, in der Hoffnung, auf diese Weise etwa darin enthaltene verschiedenartige Produkte zu trennen. Allein beim Erhitzen trat vollständige Zersetzung ein; zwischen 100° und 300° C. gingen flüssige Produkte, bei höherer

Temperatur festwerdende Substanzen über von eigenthümlichem, aromatischem, höchst intensivem Geruch. Das flüssige Destillat, einer nochmaligen Destillation unterworfen, ergab bei 85° C. ein farbloses Oel von angenehmem, rumartigem Geruch; bei 120°—160° C. ein schwereres Oel und bei höherer Temperatur ein weisses fettartiges Produkt.

Bevor ich zu einer Elementaranalyse des Oeles schritt, wurde die Natur desselben durch einen anderen Versuch aufgeklärt, und es zeigte sich, dass hier gar nicht das ursprüngliche Bromirungsderivat, sondern der Ester einer gebromten Säure vorlag. Ich versuchte nämlich nach einem erneuten Bromirungsversuch den Röhreninhalt durch Zusatz von etwas Natronlauge von dem anhängenden unveränderten Brom und dem Bromwasserstoff zu befreien, wobei sich der gesammte Inhalt mit Leichtigkeit löste. Beim Ansäuren der klaren Lösung mit Salzsäure fiel ein gelbes Oel aus, das nach einiger Zeit zum grossen Theil krystallinisch erstarrte.

Die Entstehung des Esters dieser Säure nach dem zuerst eingeschlagenen Verfahren erklärt sich aus dem Umstand, dass das zähe Oel eine beträchtliche Menge Bromwasserstoff zurückhielt, der bei der Wasserbadtemperatur nicht entwich. Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung des bromwasserstoffhaltigen Produktes wurde sodann die Veresterung desselben bewirkt. —

Das durch Ansäuren der alkalischen Lösung erhaltene krystallinische Produkt wurde durch Abpressen zwischen Fliesspapier von dem anhängenden klebrigen Oel befreit und stellte dann weisse Krystallblättchen dar.

Dieselben sind in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig leicht löslich, können aber aus diesen Lösungsmitteln nicht schön krystallisirt erhalten werden. In Wasser löst sich die Säure nur sehr wenig bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad und krystallisirt

beim Erkalten in schönen farblosen federartigen Kryställchen aus. Im Verfolge der Untersuchung fand ich, dass auf folgende Weise die neue Säure sich am leichtesten in schönen Krystallen erhalten lässt. Man löst das rohe Bromprodukt nach dem Abpressen in verdünnter Natronlauge und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Die Lösung wird zuerst milchig getrübt, ohne dass man eine feste Ausscheidung wahrnimmt. Nach 6—12 Stunden ist die Flüssigkeit klar geworden und ganz erfüllt von schönen glänzenden Krystallnadeln, die sich von der Oberfläche der Lösung bis nach dem Boden des Gefässes ziehen. Man kann auf diese Art Nadeln von bis zu 10 Centimeter Länge erhalten, die aber leider so zart sind, dass sie bei der geringsten Berührung zerbrechen und sich verfilzen. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 115° C. (uncorr.); die geschmolzene Substanz erstarrt erst wieder bei ca. 95° C. —

Die Analyse ergab folgende Daten:

1. Verbrennung.

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd und Bleichromat und vorgelegter Silberspirale ausgeführt.

1) 0,226 grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben:

0,0942 grm. H_2O = 0,01046 grm. H = 4,63 % H.
und 0,2774 grm. CO_2 = 0,0756 grm. C = 33,47 % C.

2) 0,2230 grm. Substanz ergaben:

0,0957 grm. H_2O = 0,0106 grm. H = 4,76 % H.
und 0,276 grm. CO_2 = 0,0753 grm. C = 33,7 % C.

2. Brombestimmung.

Die Brombestimmung wurde ausgeführt durch Glühen der Substanz mit halogenfreiem Aetzkalk und

Bestimmen des hierdurch an Calcium gebundenen Broms mit Silbernitrat. —

0,7214 grm. Substanz ergaben:

0,7580 grm. AgBr = 0,3225 grm. Br. = 44,71 % Br.

Diese Zahlen stimmen für die Formel:

$C_{10}H_{16}Br_2O_4$:

Berechnet:	Gefunden:		
C = 33,33 %	33,47 %	33,7 %	
H = 4,44 %	4,63 %	4,76 %	
O = — — %	— —	— —	
Br = 44,44 %	— —	— —	44,71 %

Die vorliegende Substanz ist also eine **Bibrom-sebacinsäure** d. h. eine Säure, welche aus der Sebacinsäure in der Weise hervorgegangen ist, dass 2 H-atome durch 2 Br-atome substituirt wurden. —

Bibromsebacinsäure.

Zur Darstellung der Bibromsebacinsäure in grösserer Menge fand ich es auf Grund vielfacher Versuche und Erfahrungen am vortheilhaftesten, auf folgende Weise zu verfahren.

Zum Beschicken der Röhren wandte ich stets einen Ueberschuss von Brom an, auf 1 Mol. Sebacinsäure etwa $2^1/_2$ Mol. (statt 2 Mol.). Es bildet sich nämlich bei der Bromirung stets Bromoform und abgesehen davon, dass hierdurch ein Theil des Broms der Reaction entzogen wird, welches ersetzt werden muss, ist es von Vortheil durch Anwendung eines Ueberschusses von Brom den sich in der Röhre bildenden Druck zu verstärken. Der auf diese Weise erzeugte stärkere Druck scheint günstiger auf die Bildung des Bromderivats einzuwirken, als eine Steigerung der Temperatur. Letztere darf überhaupt nicht über 180° steigen, da sonst leicht Verkohlung eintritt. Auch bei Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von Brom, 4—5 Mol. statt 2 Mol., erhielt ich immer dasselbe Resultat; es bildete sich stets nur **Bi**bromsebacinsäure und es ist mir nicht gelungen, auf diese Weise ein höher bromirtes Produkt zu erhalten. Zur Beschickung einer Röhre von ca. 80 Cubikcentimeter Inhalt wandte ich an: 8 grm, Sebacinsäure und 5—$5^1/_2$ cc. Brom. Nach 3-stündigem Erhitzen auf 160° 170° C. war die Reaction beendet. Der alsdann in der Röhre vorhandene Druck war ein äusserst starker und presste beim Oeffnen der ersteren gewöhnlich einen Theil des gebildeten öligen

Produktes aus der Capillaröffnung der Röhre heraus. Den Röhreninhalt erwärmte ich mit Wasser im Wasserbad, wodurch das zähe Oel dünnflüssig wird und leicht aus der Röhre zu entfernen ist.

Ist die Operation richtig geleitet, so erstarrt nach einigen Stunden die ölige Masse krystallinisch. Um das überschüssige Brom zu verjagen, kann man auch einige Zeit auf dem Wasserbad mit Wasser unter häufigem Umschütteln erwärmen. Je länger man das gewonnene Rohprodukt an der Luft stehen lässt, um so besser ist die Ausbeute an reiner Bibromsebacinsäure, indem der im Anfang noch flüssig gebliebene Theil allmählig auch fest wird. Durch diesen Umstand, dass ein Theil des Bromproduktes stets als ein höchst langsam erstarrendes Oel auftritt, ist die Ausbeute an reiner Säure eine sehr geringe, und bei verschiedener Manipulation sehr wechselnd; im Mittel betrug dieselbe ca. 80—100 % vom Gewicht der angewandten Sebacinsäure, während die Theorie 180 % voraussieht. Einmal wurde durch 3 Monate langes Stehenlassen des Rohproduktes an der Luft eine Ausbeute von 130 % erzielt. —

Um die krystallinische Ausscheidung von dem anhängenden klebrigen Oel zu befreien, bediente ich mich poröser Thonplatten, indem ich zwischen je zwei solcher eine Portion der Substanz brachte und die Platten dann mit einem Gewicht beschwerte. Auf diese Weise gelingt es, binnen einiger Stunden eine rein weisse krystallinische Masse zu bekommen. Dieselbe wird dann, wie oben angeführt, umkrystallisirt.

Die Bibromsebacinsäure hat grosse Neigung, ölige Beschaffenheit anzunehmen; so schmilzt sie z. B. beim Erwärmen mit Wasser zu einem schweren Oel, das beim Erkalten zwar erstarrt, stets aber eine geringe Menge einer öligen Substanz zurückhält Beim Erhitzen zersetzt sie sich und ist nicht sublimirbar. In concen-

trirter Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich und scheidet sich beim Eingiessen der Lösung in Wasser unverändert wieder aus.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich vollständig unter Abspaltuug von Bromwasserstoff. Dagegen wird sie durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr erst bei einer Temperatur von 200° C. zersetzt. — Die übrigen Eigenschaften sind pag. 18 und 19 beschrieben.

Von Salzen der Bibromsebacinsäure wurden die nachstehend beschriebenen dargestellt und untersucht.

Bibromsebacinsaures Natron.

Das bibromsebacinsaure Natron wurde erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Bibromsebacinsäure mit alkoholischer Natronlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion.

Das Salz fällt hierbei sofort als sandig-krystallinischer schwerer Niederschlag aus, der nach dem Trocknen etwas hygroscopisch ist. Krystallwasser enthält das so erhaltene Salz nicht.

Die Bestimmung des Natrongehaltes als Na_2SO_4 ergab:

1) 0,4285 grm. Substanz ergaben: 0,1471 grm. Na_2SO_4 = 0,04765 grm. Na = 11,12 %. Na.

2) 0,3018 grm. Substanz ergaben: 0,1043 grm. Na_2SO_4 = 0,03379 grm. Na = 11,2 %. Na.

Für die Formel:

$$C_{10}H_{14}Br_2Na_2O_4$$

ergeben sich:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Na = 11,38 %.	11,12 %.	11,2 %.

In Wasser ist das Salz leicht löslich, krystallisirt aber aus der Lösung nicht. Durch langsames Verdunsten der letzteren über Schwefelsäure im Vacuum wird eine undeutlich krystallinische Masse erhalten, welche Krystallwasser enthält.

0,4083 grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 135° C.:

$$0{,}0542 \text{ grm. } H_2O = 13{,}27\,\%,$$

und die Natronbestimmung des trockenen Salzes ergab:

0,1248 grm, $Na_2SO_4 = 0{,}0404$ grm. $Na = 11{,}4\,\%$ Na., oder auf die ursprüngliche Substanz berechnet

$$= 9{,}9\,\% \text{ Na.}$$

Für die Formel:

$$C_{10}H_{14}Br_2Na_2O_4 + 3\,^1/_2 aq.$$

berechnet sich:

$$H_2O = 13{,}49\,\%.$$
$$Na = 9{,}85\,\%.$$

Zur Frage der Identität der Sebacinsäure und der Ipomsäure möchte ich an dieser Stelle Folgendes einschalten. Die Bibromsebacinsäure dürfte mit ihren charakteristischen Eigenschaften vielleicht geeignet sein, einen Anhaltspunkt zu bieten zur Entscheidung dieser Frage. Ich habe, von dieser Ansicht ausgehend, die Ipomsäure genau auf dieselbe Weise wie die Sebacinsäure bromirt und dabei unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein bromhaltiges Produkt erhalten, eine syrupdicke Flüssigkeit, die auch nach langem Stehen keine Spur einer krystallinischen Ausscheidung zeigte. Durch Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit alkoholischer Natronlösung wurde keine Ausscheidung erhalten wie dies bei der Bibromsebacinsäure der Fall ist. Erst nach tagelangem Stehen im Exsiccator schieden sich harte kleine Krystallkörner aus an den Wandungen und dem Boden des Gefässes, die in ihrem Habitus auch nicht die geringste Aehnlichkeit mit dem bibromsebacinsauren Natron hatten.

Ich beschränke mich darauf, nur diese Thatsache mitzutheilen, die ich nicht weiter verfolgen konnte, da mir nur eine kleine Menge Ipomsäure zur Verfügung stand; ich glaube aber daraus schliessen zu dürfen, dass die Identität der beiden Säuren **keineswegs** als **feststehend** zu betrachten ist.

Beim Eindampfen der wässrigen Lösung des Salzes zersetzt sich letzteres unter Abspaltung von Bromwasserstoff; beim Kochen der Lösung vollzieht sich diese Zersetzung sehr rasch.

Eine quantitative Bestimmung des abgespaltenen Broms ergab:

38,2%, während der Gehalt des Natronsalzes an Brom sich berechnet auf:

39,3%, so dass man wohl annehmen darf, dass alles Brom sich abspaltet. —

Ueber die sich hierbei bildenden Umsetzungsprodukte der Bibromsebacinsäure werde ich weiter unten berichten.

Um ein saures Natronsalz zu erhalten, wurden 3 Versuche angestellt, welche indess ein negatives Resultat ergaben.[1])

1. Versuch.

1 Mol. Bibromsebacinsäure wurde zusammen mit 1 Mol. neutralem Natronsalz in verdünntem Weingeist gelöst unter ganz gelindem Erwärmen, und die Lösung über Schwefelsäure gestellt.

Nach einiger Zeit schieden sich harte, körnige Krystalle aus, welche sich indess als unveränderte Säure erwiesen.

2. Versuch.

1 Mol. Säure und 1 Mol. Salz, erstere in 90%igem, letzteres in 50%igem Alkohol gelöst, wurden zusammengebracht und wie oben behandelt. Es schied sich nach einigen Tagen ein dickes klebriges Oel und eine undeutlich krystallinische Masse aus. Durch Ausziehen mit Aether wurde auch hier unveränderte Säure erhalten. —

[1]) Kekulé hat auch von der Bibrombernsteinsäure ein saures Natronsalz nicht erhalten können,
Annal. Suppl. 1, 357.

3. Versuch.

Zu der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Säure wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbad ein Mol. Salz, in Wasser gelöst, zugesetzt und eingedunstet, bis eine Trübung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich ein Oel ab, das nach der Trennung von der wässrigen Schicht, und der völligen Verjagung des Alkohols nicht erstarrt und neutral reagirt. Beim Erwärmen mit Kalilauge löst es sich und beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich daraus Bibromsebacinsäure aus; das Oel scheint demnach der Aethylester der Säure gewesen zu sein. — Die wässerige Schicht reagirte neutral und ergab beim Ansäuern eine Ausscheidung von Bibromsebacinsäure. —

Musste ich es so aufgeben, ein saures Natronsalz zu erhalten, so gelang es mir, auf anderem Wege ein saures Kalisalz zu gewinnen.

Saures bibromsebacinsaures Kali.

2 Mol. Bibromsebacinsäure und 1 Mol. reines kohlensaures Kali wurden in 50 %igem Alkohol gelöst und die Lösung über Schwefelsäure gestellt. —

Nach einigen Tagen schieden sich undeutlich krystallinische Massen aus, die nach dem Trocknen in Wasser unlöslich sind und kein Krystallwasser enthalten.

Eine Bestimmung des Kalis als K_2SO_4 ergab:

0,2599 Substanz gaben 0,0538 K_2SO_4 = 0,0241 grm. K = 9,64 % K.

Die Formel:

$C_{10}H_{15}KBr_2O_4$

verlangt: = 9,8 % K.

Bibromsebacinsaurer Baryt.

Bei längerem Stehen der vereinigten Lösungen von Chlorbaryum und bibromsebacinsaurem Natron im Vacuum scheiden sich eigenthümliche kugelige Krystall-Warzen aus. Dieselben sind äusserst hart und vollkommen unlöslich in Wasser. Von Säuren werden sie erst nach anhaltendem Kochen zersetzt unter Abspaltung von Bromwasserstoff. — Sie enthalten Krystallwasser, welches sie erst bei 160° C. völlig verlieren.

Die Analyse ergab:

0,2045 grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 160° C:
0,0139 grm. $H_2O = 6,8\,\%$.

Die entwässerte Substanz gab:

0,0884 grm. $BaSO_4 = 0,05198$ grm. Ba.
$= 25,41\,\%$ Ba.

Für die Formel:

$$C_{10}H_{14}BaBr_2O_4 + 2\,aq.$$

berechnen sich:

$H_2O = 6,78\,\%$
Ba $= 25,80\,\%$

Bibromsebacinsaurer Kalk.

Das Kalksalz wird analog dem Barytsalz erhalten, durch längeres Stehenlassen der vereinigten Lösungen von Chlorcalcium und bibromsebacinsaurem Natron. Es bildet kleine sehr harte, stark glänzende Krystallkörner, die sich in Wasser langsam lösen. — Sie enthalten Krystallwasser, das sie schon bei 100° C. verlieren; bei höherer Temperatur scheint unter Bräunung Zersetzung einzutreten.

Resultat der Analyse:

0,273 grm. Substanz ergaben
0,0225 grm. $H_2O = 8,24\,\%$
und 0,0847 grm. $CaSO_4 = 0,0249$ grm. Ca
$= 9,12\,\%$ Ca.

Die Formel:

$$C_{10}H_{14}CaBr_2O_4 + 2\,aq,$$

entspricht:

$H_2O = 8{,}29\ \%$
$Ca = 9{,}21\ \%$.

Das Salz enthält demnach 2 Mol. Krystallwasser.

Bibromsebacinsaures Blei.

Das Bleisalz wird aus der Lösung des neutralen Natronsalzes durch Zusatz einer Lösung von Bleiacetat als blendend weisser, ziemlich voluminöser Niederschlag ausgeschieden und ist in Wasser völlig unlöslich. Krystallwasser enthält es nicht.

Die Bestimmung des Bleies als $PbSO_4$ ergab:
0,236 grm. Substanz gaben = 0,127 grm. $PbSO_4$ = 0,0868 grm. Pb = 36,79 %.

Die Formel:

$$C_{10}H_{14}PbBr_2O_4$$

verlangt: $Pb = 36{,}64\ \%$.

Bibromsebacinsaures Silber.

Dieses Salz wird durch Fällung der Natronsalzlösung mit Silbernitratlösung als schwach gelblich gefärbter Niederschlag erhalten. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in wässerigem Ammoniak leicht; aus dieser Lösung fällt es beim Verdunsten des Ammons wieder amorph aus. Es zersetzt sich am Licht und in

der Wärme sehr rasch. — Beim Kochen mit Wasser bildet es Produkte, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Die Analyse ergab:

0,3558 grm. Substanz gaben 0,1463 grm. Ag
= 38,02 % Ag.

Die Formel:

$C_{10}H_{14}Ag_2Br_2O_4$

verlangt: = 37,63 % Ag.

Bibromsebacinsäure-Methylester.

Der Ester wird leicht erhalten durch Sättigen der Lösung der Säure in Methylalkohol mit trockenem Salzsäuregas. Die gesättigte Lösung lässt man 24 Stunden in einem gut verschlossenen Gefäss stehen und giesst sie dann unter Umrühren langsam in viel Wasser. Der Ester setzt sich als farbloses Oel am Boden ab und kann leicht durch Decantiren ausgewaschen werden. —

Das resultirende dickflüssige Produkt erstarrt nicht; nimmt man es mit Aether auf und verjagt den letzteren auf dem Wasserbad, so erhält man ein dickes gelbliches Oel, aus dem bei längerem Stehen ganz allmählich schöne glänzende kleine Kryställchen sich ausscheiden, in Form von rhombischen Täfelchen. Sie schmelzen bei 50° C. (uncorr.).

Der Aethylester wurde auf analoge Weise dargestellt; er ist ein dünnflüssiges Oel, welches nicht erstarrt und sich beim Erhitzen zersetzt.

Das Kupfersalz entsteht als hell blau-grüne Fällung beim Zusammenbringen von Kupferlösung und Natronsalzlösung.

Eisenchlorid erzeugt einen fleischfarbenen Niederschlag in der Lösung des Natronsalzes.

Das Ammoniaksalz erhält man in weissen kugeligen Warzen, wenn man eine Lösung von Bibromsebacinsäure in überschüssigem alkoholischen Ammoniak einige Zeit in einem verschlossenen Gefäss stehen lässt. —

Zersetzung des bibrombesacinsauren Natrons durch Kochen mit Wasser.

Wie oben erwähnt, wird das bibromsebacinsaure Natron beim Kochen mit Wasser zersetzt, unter Entbromung, das heisst unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Es war von um so grösserem Interesse, diesen Vorgang weiter zu verfolgen, als die Bibromsebacinsäure hierin sich wesentlich anders verhält, als die Bibrombernsteinsäure. Kekulé [1]) erhielt durch Kochen des neutralen bibrombernsteinsauren Natrons Bromnatrium und saures bromaepfelsaures Natron; es wird also nur 1 Atom Brom abgespalten, während bei der Bibromsebacinsäure beide Atome Brom austreten.

Der Prozess verläuft hierbei keineswegs glatt und es gelang mir erst nach mehreren vergeblichen Versuchen, aus den verschiedenen auftretenden Produkten das hauptsächlichste zu isoliren. — Ich führe von diesen Versuchen nur einen an, da das negative Resultat desselben zur Charakteristik der später erhaltenen Produkte beiträgt.

1. Versuch.

Das Natronsalz wurde mit Wasser gekocht, bis eine Probe der Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure keine Ausscheidung von Bibromsebacinsäure mehr gab. Die stark sauer reagirende Flüssigkeit, aus welcher sich

[1]) Annal. Suppl. 1,361.

nur eine geringe Spur eines gelben Oeles abgeschieden hatte, wurde filtrirt und eingedampft. Der Rückstand, aus einer klebrigen Krystallmasse bestehend, wurde mit Aether und etwas Alkohol (in Aether allein löste sich fast nichts) wiederholt ausgekocht, wobei schliesslich reines Bromnatrium hinterblieb. Die aetherisch-alkoholische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein dickflüssiges Oel von stark saurer Reaction, gemengt mit noch etwas Bromnatrium, welches erst durch mehrmaliges Aufnehmen mit Aether und Alkohol zurückblieb.

Das Oel erstarrte auch nach längerem Stehen nicht; auch war demselben durch kein Lösungsmittel etwas zu entziehen. Es blieb also nichts übrig, als zu versuchen, durch Ueberführung in ein Salz eine Trennung etwa neben einander gebildeter verschiedener Körper zu bewirken. —

Mit alkoholischer Natronlösung gab die alkoholische Lösung der Säure eine rein weisse, voluminöse Ausscheidung, die äusserst hygroscopisch ist und an der Luft rasch zerfliesst. Durch Auswaschen mit Aether und Trocknen über Schwefelsäure gelang es, ein rein weisses Produkt zu erhalten.

Durch Fällung der Lösung desselben mit Silbernitrat wurde das Silbersalz als weisser, wenig lichtempfindlicher Niederschlag erhalten, der in Wasser ziemlich löslich ist, so dass er durch Auswaschen nicht rein zu erhalten ist. Beim Trocknen im Dampfschrank und beim Kochen mit Wasser wird er in eine braune harzige Masse verwandelt.

Eine Natronbestimmung mit dem Natronsalz ergab nach dem Trocknen bis zu constantem Gewicht:

15,6% Na.

Eine Säure, die aus der Bibromsebacinsäure in der Weise hervorgegangen wäre, dass die beiden Bromatome durch Hydroxylgruppen ersetzt wären, würde der Formel:

$C_{10}H_{14}Na_2O_4(OH)_2$

entsprechend,

16,5 % Na

verlangen und einer Säure der Fumarsäure-Reihe würde nach der Formel:

$C_{10}H_{12}Na_2O_4$

ein Gehalt von

18,85 % Na

entsprechen.

Es schien hier also ein Gemenge verschiedener Säuren vorzuliegen und ich versuchte deshalb zunächst, bei einer Wiederholung der Operation ein festes krystallinisches Produkt zu gewinnen.

Ich vermied es diesmal, den Verdampfungsrückstand mit Aether und Alkohol auszukochen, sondern versuchte, das Bromnatrium von der Säure durch fraktionirte Krystallisation aus Wasser zu trennen. Es wurde hierdurch auch wirklich eine in kleinen weissen Körnern krystallisirende Säure erhalten, die constant bei 143° C. schmolz. Das häufige Umkrystallisiren, welches nothwendig war, um auch die letzten Spuren des hartnäckig anhaftenden Bromnatriums zu entfernen, bewirkte eine derartige Verminderung des Materials, dass schliesslich nur eine so geringe Menge reiner Säure resultirte, dass sie kaum zu einer Verbrennung hingereicht hätte. Bei einem erneuten Versuch schlug ich deswegen einen andern Weg ein, der auch zu dem erwünschten Ziele führte.

2. Versuch.

Der Verdampfungsrückstand wurde zunächst über Schwefelsäure vollkommen getrocknet und dann mit absolutem Alkohol behandelt. Es ging hierbei die ganze Menge der gebildeten Säuren und ein Theil des Bromnatriums in Lösung. Im Rückstand blieb

neben vollkommen reinem Bromnatrium eine geringe Menge eines organischen Salzes, das durch Abschlämmen leicht von ersterem getrennt wurde. Die Ausbeute an diesem Salz war indess so gering, dass von einer Untersuchung desselben Abstand genommen werden musste. Es wurde nur soviel festgestellt, dass es kein Brom enthielt und sauer reagirte. Eine Natronbestimmung ergab:

8,90% Na,

welcher Gehalt genau einem sauren Natronsalze einer Säure entspricht, in welcher die beiden Bromatome der Bibromsebacinsäure durch Hydroxyl ersetzt sind:

$C_{10}H_{15}NaO_4(OH)_2$

verlangt:

8,98% Na.

Die alkoholische Lösung wurde nun mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol bis zu schwach alkalischer Reaktion versetzt. Hierdurch wurde alle Säure in in Alkohol unlösliches Natronsalz übergeführt, das sich nunmehr leicht und vollständig von dem in der Lösung enthaltenen Bromnatrium durch Aussüssen mit Alkokol trennen liess.

Das getrocknete Natronsalz wurde dann durch Fällen seiner wässrigen Lösung mit Bleiacetat in das unlösliche Bleisalz übergeführt und dieses, nachdem es gut ausgewaschen war, mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Das Filtrat von dem Schwefelblei wurde auf dem Wasserbad eingeengt und beim Erkalten schied sich eine rein weisse körnig-krystallinische Masse aus, die von der Mutterlauge getrennt wurde.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wurde ein rein weisses Produkt erhalten vom Schmelzpunkte 143° C. (uncorr.). Dasselbe war vollkommen bromfrei und ergab bei der Verbrennung folgende Daten:

1) 0,211 grm. Substanz (bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet) ergaben:

0,4276 grm. $CO_2 = 0{,}1166$ grm. $C = 55{,}27\%$ C.,
und 0,1568 grm. $H_2O = 0{,}0174$ grm. $H = 8{,}26\%$ H.

2) 0,2593 grm. Substanz ergaben:

0,5256 grm. $CO_2 = 0{,}1433$ grm. $C = 55{,}3\%$ C.,
und 0,1858 grm. $H_3O = 0{,}0206$ grm. $H = 7{,}9\%$ H.

Der Formel

$$C_{10}H_{15}O_4(OH)$$

entsprechen:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
$C = 55{,}55\%$	$55{,}27\%$	$55{,}3\%$.
$H = 7{,}4\%$	$8{,}26\%$	$7{,}9\%$.

Die Säure wäre demnach eine ungesättigte Säure aus der Reihe der Oxy-Maleïnsäure $C_nH_{2n-4}O_5$, die wir

Oxy-Sebaceïnsäure

nennen wollen, und ihre Bildung verliefe nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{14}Br_2Na_2O_4 + H_2O = C_{10}H_{16}O_5 + 2NaBr.$$ [1])

Oxy-Sebaceïnsäure:

$C_{10}H_{15}(OH)O_4$.

Die neue Säure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser langsam, aber in einem Ueberschuss desselben völlig löslich. In Aether löst sie sich nur in sehr geringer Menge bei anhaltendem Kochen, scheidet sich dann aber erst bei völligem Ver-

[1]) Ich erwähne dass von den bis jetzt daraufhin untersuchten Bibromderivaten der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ sich nur eines ebenso wie die Bibromsebacinsäure verhält und beim Erhitzen mit Natronlauge beide Bromatome eliminirt. Es ist dies die Itadibrombrenzweinsäure, $C_5H_6Br_2O_4$, welche auch darin ein Analogon zur Bibromsebacinsäure genannt werden kann, dass sie hierbei, wenn auch nicht direkt eine Säure der Oxy-Maleïnsäure-Reihe, so doch das Anhydrid einer solchen, die Akonsäure, $C_5H_4O_4$, liefert.

dunsten des Lösungsmittels wieder aus und zwar strahlig-krystallinisch. In ähnlicher Weise erstarrt die wässerige Lösung beim Eindampfen zur Trockne. Aus concentrirter wässeriger Lösung fällt die Säure meist in kleinen weissen Körnern aus, zuweilen aber auch in einem zusammenhängenden Aggregat kleiner Krystallwärzchen, die indess selbst unter dem Mikroscop keine erkennbare krystallinische Structur zeigen.

In Benzol und in Chloroform ist die Säure völlig unlöslich. Sie ist nicht sublimirbar. Ihr Schmelzpunkt liegt, wie angegeben, bei 143° C. (uncorr.). Der Erstarrungspunkt der geschmolzenen Säure liegt bei 90°—87° C.

Bezüglich ihrer optischen Eigenschaften erwies sich die Oxy-Sebaceïnsäure als inactiv, indem die wässrige Lösung sowohl der reinen Säure, wie des Natronsalzes keine Drehung des polarisirten Lichtes bewirkte.

Oxy-Sebaceïnsaures Natron.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischer Natronlösung bis zu schwach alkalischer Reaction, so fällt das Natronsalz als sandig-krystallinisches Pulver aus. Dasselbe enthält Wasser, welches erst bei 205° C. völlig entweicht, ohne dass das Salz bei dieser Temperatur eine Veränderung erleidet; bei 210° C. bräunt es sich. Die Analyse ergab:

0,2333 grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 205° C. 0,0072 grm. H_2O = 3,09% H_2O und

0,2261 grm. trockne Substanz gaben:

0,1296 grm. Na_2SO_4 = 0,03875 grm. Na

= 17,2% Na.

Die Formel:

$C_{10}H_{15}Na_2O_4(OH)$

verlangt:

17,6% Na.

Der Wassergehalt würde einem solchen von $^1/_2$ Molecül entsprechen, für welchen sich berechnet $= 3{,}3\%$ H_2O.

Aus seiner wässrigen Lösung krystallisirt das Salz nicht. Die Lösung giebt auf Zusatz von Silberlösung eine weisse, in Ammoniak lösliche Fällung, die sehr wenig lichtempfindlich ist. Mit Bleilösung erhält man einen weissen, mit Kupferlösung einen apfelgrünen Niederschlag.

Die bei der ersten Krystallisation der Oxy-Sebacëinsäure erhaltene Mutterlauge[1]) wurde weiter eingedampft und ergab dann nach längerem Stehen eine gallertartige Ausscheidung, die aus warzenähnlichen Aggregaten kleiner durchscheinender Körner bestand. Dieselben waren klebrig und es gelang nicht, sie trocken zu erhalten oder von dem etwa anhängenden klebrigen Stoff zu befreien, weder durch Trocknen im Vacuum und im Dampfschrank, noch durch Abpressen zwischen Papier oder Thonplatten.

Der klebrige Stoff war auch durch Lösungsmittel nicht völlig zu entfernen. Durch Behandeln mit wenig Wasser und Umkrystallisiren des gebliebenen Rückstandes aus wenig Wasser gelang es, nach und nach eine kleine Menge der Oxysebacëinsäure vom Schmelzpunkt 147° C. zu erhalten, weshalb man wohl annehmen kann, dass die vorliegende Substanz ein Gemenge der erwähnten Säure mit einer andern nebenbei gebildeten ist. Die letztere zu isoliren und zu untersuchen, gelang mir bei der geringen Menge Substanz, über die ich überhaupt verfügte, nicht.

Der letzte Rest der Mutterlauge von der vorstehend beschriebenen Ausscheidung, aus dem ich keine Aus-

---

[1]) cf. S. 34.

scheidung der ersten Säure mehr gewinnen konnte, ergab beim Eindampfen eine syrupartige Substanz, aus der sich nach längerem Stehen im Vacuum eine aus kleinen Körnern bestehende Haut ausschied, die von dem klebrigen Oel indess nicht zu trennen war. Dieselbe Art der Ausscheidung aus einer anfangs syrupartigen Masse zeigt auch die Dioxysebacinsäure, welche ich weiter unten besprechen werde, und es ist wohl die Annahme berechtigt, dass neben andern Nebenprodukten auch die Dioxysebacinsäure sich gebildet hat, ja dass vielleicht die ganze aus der Mutterlauge gewonnene Substanz nur ein Gemenge der beiden Oxysäuren ist. Auch die Thatsache, dass dieses Gemenge beim Kochen mit Alkohol und Eindampfen der Lösung eine ölige Substanz liefert, spricht für das Vorhandensein der Dioxysebacinsäure, welche diese Eigenschaft ebenfalls besitzt, sich mit Alkohol leicht zu verestern.

Zersetzung der Bibromsebacinsäure durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge.

Während Kekulé[1]) durch Behandeln der Bibrombernsteinsäure mit Aetzkalk oder feuchtem Silberoxyd zur Traubensäure gelangte, also die beiden Bromatome durch Hydroxyl ersetzte, gelangte er andererseits durch Kochen des bibrombernsteinsauren Baryts mit Wasser zu der Brommaleïnsäure, dem gebromten Derivat einer Säure, welche um 2 H-atome ärmer ist als die Bernsteinsäure. Im Anschluss an seine Untersuchungen gelang es Brandrowsky[2]), eine Säure zu erhalten,

[1]) Annal. Suppl. 1. 375 und 364.
[2]) Berl. Ber. 10, 838.

die um 4 H-atome ärmer als die Bernsteinsäure ist, welche also 2 C-atome enthält, die mit je 3 ihrer Valenzen unter einander gebunden sind.

Diese Säure, welche er Acetylendicarbonsäure nannte, erhielt er durch Erhitzen der Bibrombernsteinsäure mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge. Da nach seinen Mittheilungen die Reaction vollkommen glatt verläuft und eine nahezu theoretische Ausbeute liefert, so versuchte ich, mit der Bibromsebacinsäure zu einem analogen Resultat zu gelangen.

Allein die Reaction war hierbei eine so complicirte, dass es mir nicht möglich war, die Untersuchung durchzuführen; ich hätte dazu mehr Zeit und Material benöthigt, als mir zur Verfügung stand. Ich erhielt 3 verschiedene Produkte; 2 Säuren von Syrupsconsistenz und eine feste, welche alle drei vollkommen bromfrei waren. Die letztere ist in Wasser unlöslich und wird aus alkalischer Lösung durch Säuren als weisser flockiger Niederschlag gefällt. In heissem Aether ist sie löslich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen weissen Wärzchen aus. Sie schmilzt erst bei 230° C. unter theilweiser Zersetzung. Zu einer Verbrennung war ihre Menge leider nicht ausreichend und sie in grösserer Menge darzustellen, fehlte es mir wie gesagt an Zeit.

Bibromsebacinsäure und feuchtes Silberoxyd.

Beim Kochen der Bibrombernsteinsäure mit feuchtem Silberoxyd, ebenso wie beim Kochen des bibrombernsteinsauren Silbers mit Wasser erhielt Kekulé[1]) Traubensäure, die Dioxysäure der Bernsteinsäure. Ganz analog verhält sich die Bibromsebacinsäure.[2])

Neben der als Hauptprodukt auftretenden Dioxysebacinsäure entstehen noch mehrere Nebenprodukte; überhaupt ist die Reaction keineswegs eine glatte und es wurde auch hier erst nach mehreren fehlgeschlagenen Versuchen ein greifbares Resultat erzielt. —

1 Mol. Bibromsebacinsäure wurde mit 2 Mol. frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser in einem Kolben zu lebhaftem Sieden erhitzt. Es entwickelt sich ziemlich viel Kohlensäure, ein Geruch nach Kohlenwasserstoff ist nicht wahrnehmbar. Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, und die Flüssigkeit dann filtrirt. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff von dem darin gelöst enthaltenen Silber befreit und eingedampft. Es hinterblieb eine

---

[1]) Annal. Suppl. 1,376.

[2]) Es sei hier bemerkt, dass in Bezug auf diese Reaction alle bis jetzt bekannten und untersuchten Bibromderivate der Säuren $C_n H_{2n-2} O_4$ völlig übereinstimmen, indem sie in die Dihydroxylderivate übergehen, d. h. in Säuren $C_n H_{2n-2} O_6$ der Weinsteinsäure-Reihe. Eine alleinige Ausnahme macht das Bibrom-Produkt einer der 4 isomeren Adipinsäuren, nämlich der aus Hydromukonsäure dargestellten; dasselbe liefert Mukonsäure, $C_6 H_6 O_4$, das Anhydrid einer Säure $C_6 H_8 O_5$ der Oxymaleïnsäure-Reihe $C_n H_{2n-4} O_5$.

dicke syrupartige Flüssigkeit, welche beim Stehen über Schwefelsäure zu einer weissen Krystallmasse erstarrte; letztere enthielt nur wenig eines klebrigen Oeles das durch Abpressen fast ganz entfernt wurde.

Das so gewonnene Produkt ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Aether schwieriger löslich, wird aber aus diesen Lösungsmitteln erst bei völligem Verdunsten derselben in undeutlich krystallinischen Formen erhalten. Aus der concentrirten wässerigen Lösung scheidet sich im Vacuum nach einiger Zeit eine aus kleinen Krystallkörnchen bestehende Haut ab, welche nach dem Abpressen denselben Schmelzpunkt hat, wie die durch Eindampfen der Mutterlauge erhaltene krystallinische Masse, nämlich 130° C. (uncorr.).

Das rückständige Bromsilber wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht und die filtrirte Lösung wie oben behandelt. Auch hierbei wurde eine dicke Flüssigkeit von Syrupsconsistenz erhalten, die erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure beinahe völlig erstarrt und zwar in denselben körnigen Aggregaten, wie vorstehend beschrieben. Ausser diesen Produkten wurde noch ein in Wasser unlösliches schmieriges Oel erhalten, das mit dem ausgeschiedenen Schwefelsilber zurückblieb.

Die Ausbeute an reiner Säure ist sehr schlecht und steht weit zurück hinter der theoretischen; letztere berechnet sich auf 64 % von der angewandten Bibromsebacinsäure, während der Versuch nur ca. 25 % ergab,

Dass das feuchte Silberoxyd eine weitergehende Zersetzung auf die Bibromsebacinsäure ausübt, geht schon daraus hervor, dass bei der Reaktion Kohlensäure gebildet wird. Indess lag es nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit, diese Umsetzungen weiter zu verfolgen, weshalb ich mich darauf beschränkte, das Hauptprodukt näher zu untersuchen. Die Verbrennung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0,2033 grm. Substanz ergaben:
0,3845 grm. CO_2 = 0,1048 grm. C = 51,5 % C.
und 0,1476 grm. H_2O = 0,0164 grm. H = 8,06 % H.
Für die Formel:

$$C_{10}H_{16}O_4(OH)_2$$

ergeben sich:

Berechnet:	Gefunden:
C = 51,3 %	51,5 %
H = 7,7 %	8,06 %

Die Säure wäre demnach die **Dioxysäure** der **Sebacinsäure**, eine Säure der Weinsäurereihe: $C_n H_{2n-2} O_6$, für die ich den Namen

Sebacylweinsäure

vorschlage.

Dioxysebacinsäure oder Sebacylweinsäure:

$$C_{10} H_{16} (OH)_2 O_4.$$

Die Säure ist wie erwähnt, in Wasser äusserst leicht löslich, ebenso in Alkohol und Eisessig, schwieriger in Aether und ganz unlöslich in Benzol und Chloroform.

Die wässrige Lösung giebt weder mit Chlorcalciumlösung noch mit einer Lösung von essigsaurem Kali eine Fällung.

Eine eigenthümliche Erscheinung zeigt die wässrige Lösung der Sebacylweinsäure, indem sie bei mässiger Concentration auf Zusatz von Wasser eine milchige Trübung erleidet, welche auf Zusatz von mehr Wasser nicht verschwindet. Durch gelindes Erwärmen wird die Lösung sofort klar, ohne dass dann beim Erkalten wieder eine Trübung eintritt.

Die Sebacylweinsäure schmilzt, wie erwähnt, bei 130° C. und erstarrt dann erst wieder bei ca. 85° C.

Wenn man die trockne Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so verliert sie an Gewicht und zwar scheint die Abnahme mit einer Zersetzung derselben verbunden zu sein. Denn es konnte auch bei längerem Erhitzen auf eine und dieselbe Temperatur kein constantes Gewicht erhalten werden, während sich zugleich die geschmolzene Masse braun färbte. Dieselbe erstarrte nach dem Erkalten nicht und löste sich auch nicht in Wasser. Erst durch langes fortgesetztes Kochen mit Wasser geht sie zum grossen Theil in Lösung, aus der sich beim Verdunsten die ursprüngliche Substanz wieder ausscheidet.

Beim Erhitzen mit Alkohol und Eindampfen der alkoholischen Lösung resultirt ein dünnflüssiges Oel, welches in Wasser unlöslich ist und der Aethylester der Säure zu sein scheint. —

Auch die Sebacylweinsäure ist optisch inactiv; weder die Lösung der Säure noch die des Natronsalzes bewirkt eine Drehung des polarisirten Lichtstrahles. Ihr Verhalten stimmt also hierin vollkommen überein mit dem der aus Bibrombernsteinsäure dargestellten Traubensäure.

Sebacylweinsaures Natron.

Das Natronsalz der Dioxysebacinsäure erhält man am einfachsten, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischer Natronlösung bis zu schwach alkalischer Reaction versetzt. Es fällt hierbei sofort als weisser, voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Trocknen ziemlich hygroscopisch ist.

Die Natronbestimmung in der bei 125° C. getrockneten Substanz ergab:

0,2175 grm. Substanz gab 0,1320 grm. Na_2SO_4 = 0,0428 grm. Na = 16,4% Na,
während die Formel:

$$C_{10}H_{16}Na_2O_6$$

verlangt:

16,54% Na.

Die wässrige Lösung des Salzes ergiebt beim Eindunsten nur einen undeutlich krystallinischen Rückstand; mit Chlorcalciumlösung sowie mit einer Lösung von essigsaurem Kali giebt dieselbe keine Ausscheidung. Mit Silberlösung entsteht eine weisse, wenig lichtempfindliche Fällung, die in Ammoniak löslich ist, mit Kupferlösung ein apfelgrüner Niederschlag. —

Beim **Kochen** des **Silbersalzes** der **Bibromsebacinsäure** mit **Wasser** erhält man dieselbe Säure, die ich vorstehend beschrieben habe. —

Der Verlauf der Reaction ist ein ganz ähnlicher wie bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Bibromsebacinsäure, so dass ich Abstand davon nehmen kann, näher darauf einzugehen.

Einwirkung von Ammoniak auf Bibromsebacinsäure und Bibromsebacinsäurester.

Ausser den obenerwähnten Reactionen der Bibrombernsteinsäure ist auch die Einwirkung von Ammoniak auf Bibrombernsteinsäure und ihren Aethylester mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Claus und Helpenstein[1]) haben durch Behandeln des Bibrombernsteinsäure-Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak die Diamidobernsteinsäure erhalten, wodurch sie nachwiesen, dass das Ammoniak zunächst nur auf das Brom einwirkt, indem es die beiden Bromatome eliminirt unter Bildung von Bromammonium und Einführung von Amidgruppen an deren Stelle. Durch weitere Einwirkung von Ammoniak auf den Ester der Diamidobernsteinsäure wurden dann auch die Oxaethylgruppen durch Amid substituirt und es resultirte das Diamid der Diamidobernsteinsäure.

Es war von Interesse, zu untersuchen, ob die Bibromsebacinsäure ein ähnliches Verhalten zeige, und stellte ich zu diesem Zweck die nachstehend beschriebenen Versuche an.

Die Theorie lässt 8 verschiedene Amidokörper voraussehen, die sich bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Bibromsebacinsäure a priori bilden können.

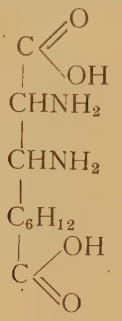
---

[1]) Berl. Ber. 14, 624. — Vergl. auch Helpenstein: Inaug.-Dissert. Freiburg, 1880.
Ferner Claus und Tenner: Berl. Ber. 15, 1848.

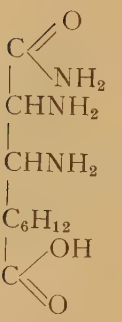
Da nun das Brom aus der Bibromsebacinsäure mit so grosser Leichtigkeit eliminirt wird, so wäre wohl nur Rücksicht zu nehmen auf solche Amidokörper, in welchen jedenfalls die Bromatome durch Amid ersetzt wären.

Es würden dies die folgenden sein:

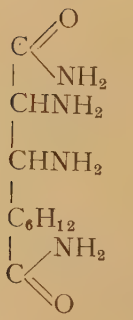
1.



2.



und 3.



1. Versuch.

Bibromsebacinsäure wurde mit einem Ueberschusse von alkoholischem Ammoniak 5—6 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, wobei das entweichende Ammoniak von Zeit zu Zeit ersetzt wurde durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas. Nach einiger Zeit erfolgte eine geringe weisse Ausscheidung. Die Lösung wurde vorsichtig und bei ganz gelinder Temperatur eingedampft und der Rückstand, eine weisse Krystallmasse, gemengt mit etwas gelblichem Oel, mit kaltem Aether extrahirt. Es löste sich nur eine sehr geringe Menge eines gelblichen Oeles, während beim Behandeln mit Alkohol eine grössere Menge eines Oeles in Lösung ging, neben Krystallen, die sich als Brom-ammonium erwiesen. Das Oel erwies sich nach dem Trennen von dem anhängenden Bromammonium als brom- und stickstofffrei. Es war also Brom eliminirt worden, aber kein Amid dafür eingetreten und ich sah desshalb davon ab, das erhaltene Produkt näher zu untersuchen, da ich bei diesen Versuchen lediglich die Darstellung und Untersuchung eines stickstoffhaltigen Derivats der Sebacinsäure im Auge hatte.

Es scheint, dass sich hierbei das anfänglich gebildete Ammoniaksalz der Bibromsebacinsäure in ähnlicher Weise zersetzt hat, wie das Natronsalz beim Kochen mit alkohol. Natronlauge. —

2. Versuch.

Bibromsebacinsäure wurde mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak in eine Röhre eingeschlossen und einen Tag lang auf 100° erhitzt.

Das Resultat war das nämliche wie oben.

3. Versuch.

In die alkoholische Lösung des Methylesters der Bibromsebacinsäure wurde trockenes Ammoniakgas eingeleitet bis zur Sättigung. —

Nach dem Eindunsten der Lösung hinterblieb neben wenig Bromammonium grösstentheils unveränderter Ester.

Das gleiche Resultat hatte ein

4. Versuch.

der in derselben Weise ausgeführt wurde, nur in ätherischer Lösung.

5. Versuch.

Methylester wurde mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak mehrere Tage lang am Rückflusskühler erhitzt, so dass die Flüssigkeit nicht zum Sieden kam, während das entweichende Ammoniak stets ersetzt wurde. Die Lösung färbte sich allmählich dunkelgelb und im Kühlrohr schieden sich kleine Krystalle aus von Bromammonium. Beim Eindampfen der Flüssigkeit hinterblieb ein tief roth gefärbtes Oel und Bromammonium. Dabei war ein intensiver Geruch nach Acetamid bemerkbar.

Nach dem Auswaschen des in Wasser und Natronlauge unlöslichen Oeles ergab sich, dass dasselbe weder Brom noch Stickstoff enthielt.

6. Versuch.

Methylester wurde mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak in eine Röhre eingeschlossen und einen Tag lang auf 100° C. erhitzt.

Es schied sich eine grosse Menge Bromammonium aus, während die alkohol. Lösung beim vorsichtigen Eindunsten einen öligen Rückstand gab, der dieselben Eigenschaften hatte, wie der beim vorigen Versuch erhaltene.

Nach diesen negativen Resultaten gab ich den Versuch auf, eine Amidoverbindung der Sebacinsäure auf diese Weise zu erhalten.

Ohne Zweifel scheint es erforderlich, einen ganz anderen als den von mir betretenen Weg einzuschlagen, um zu diesem Ziele zu gelangen, und diesen zu finden, erforderte ein gründliches Studium der Art und Weise, wie sich die Einwirkung von Ammoniak auf Bibrom-sebacinsäure unter den verschiedensten Verhältnissen vollzieht. — Hierzu aber fehlte es mir leider an Zeit und so muss ich mich darauf beschränken, zu constatiren, dass durch Einwirkung von überschüssigem Ammoniak in alkoholischer Lösung auf Bibromsebacinsäure das Brom eliminirt wird, ohne dass hiefür Amid substituirt würde, wie dies z. B. bei der Bibrombernsteinsäure und Chlormaleïnsäure [1]) der Fall ist. —

---

[1]) Voeller, Inaug.-Dissert. Freiburg 1879.

Fassen wir die in vorstehender Abhandlung mitgetheilten Resultate nochmals kurz zusammen, so erhalten wir folgende Daten:

1) Sebacinsäure giebt beim Erhitzen mit Brom im zugeschmolzenen Rohr auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom nur Bibromsebacinsäure. Wasserzusatz verhindert die Reaction.

2) Bibromsebacinsäure spaltet das Brom sehr leicht vollständig ab und zwar ergiebt das Natronsalz beim Kochen mit Wasser eine ungesättigte Oxysäure der Formel $C_n H_{2n-4} O_5$, in die Reihe der Oxymaleïnsäure gehörig. —

3) Beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd giebt die Bibromsebacinsäure eine Säure der Weinsäure-Reihe $C_n H_{2n-2} O_6$, indem die beiden Bromatome durch Hydroxyl ersetzt werden. —

4) Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird aus der Bibromsebacinsäure das Brom eliminirt, aber kein Amid eingeführt.

Vergleichen wir hiermit das Verhalten der Bernsteinsäure, beziehungsweise der Bibrombernsteinsäure, so finden wir nur bei 3) eine Uebereinstimmung beider Säuren.

Ad. 1). Zu der Bromirung der Bernsteinsäure ist die Gegenwart von Wasser erforderlich.

Ad. 2). Bibrombernsteinsäure spaltet beim Erhitzen mit Natronlauge nur 1 Atom Brom ab und giebt Monobromaepfelsäure.

Ad. 4). Bibrombernsteinsäure giebt mit alkoholischem Ammoniak eine Diamidosäure, nimmt also an Stelle des eliminirten Broms 2 Amidreste auf. —

Uebrigens scheint der Verlauf der betreffenden Reactionen bei der Bibrombernsteinsäure ein weit glatterer zu sein, als bei der um 6 C-atome reicheren Bibromsebacinsäure.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus im Freiburger Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Mit Freuden nehme ich Gelegenheit, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir stets in so reichem Masse geschenkte Wohlwollen und für die freundliche Unterstützung, welche mir dieselben bei Ausführung meiner Arbeit gewährt haben. —

Freiburg i. B., im Mai 1886.